

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 282**

51 Int. Cl.:
C08G 73/06 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08162859 .6**
- 96 Fecha de presentación: **22.08.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2028212**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

54 Título: **ESPUMAS ESTRUCTURALES BASADAS EN CIANATOS, RELLENAS CON DIÓXIDO DE CARBONO, ASÍ COMO PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN.**

30 Prioridad:
24.08.2007 DE 102007040103

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
HANSASTRASSE 27 C
80686 MUNCHEN, DE**

72 Inventor/es:
**Bauer, Monika y
Vieth, Siegfried**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 376 282 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espumas estructurales basadas en cianatos, rellenas con dióxido de carbono, así como procedimiento para su producción.

5 El invento se refiere a la producción de nuevos tipos de espumas estructurales constituidas sobre la base de resinas de policianuratos. Las espumas se distinguen por un peso específico especialmente pequeño, una alta resistencia a la llama y unas excelentes propiedades mecánicas. Ellas, por lo tanto, constituyen materiales apropiados para usos en construcción ligera en la tecnología del transporte, en particular en el sector de la aeronáutica. El procedimiento se basa en el acoplamiento del proceso de endurecimiento con una producción química del gas de expansión que es necesario para la formación de espuma, para el que se utiliza actualmente dióxido de carbono.

10 Se puede hacer frente a la exigencia de una reducción del peso y de un aislamiento del calor y del ruido permanentes así como unas imposiciones de seguridad agudizadas en el sector del transporte, con un empleo aumentado de espumas estructurales de alto valor. Junto a las sobresalientes propiedades mecánicas éstas piezas constructivas deben tener una alta resistencia al fuego. A los requisitos establecidos en la aeronáutica civil (equipamiento de espacios interiores) en lo referente al comportamiento en incendios pertenecen una pequeña combustibilidad, una pequeña velocidad de liberación de calor, una baja densidad de los gases de humos así como una pequeña toxicidad de los gases formados en un incendio.

Unas exigencias análogas existen en la construcción de vehículos de ferrocarril.

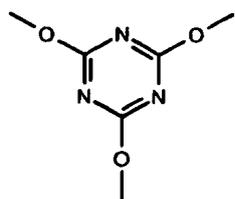
20 Los poliuretanos, a causa de su baratura, su variabilidad y sus buenas propiedades para la elaboración son el material espumado a base de una resina reactiva con el espectro más amplio de usos. Para usos estructurales de mayor alcance en el sector del transporte, sin embargo, sobre todo las propiedades inherentes para incendios de las espumas duras de poliuretanos no son suficientes. Las espumas constituidas sobre la base de materiales termoplásticos para altas temperaturas, tales como PEEK y PEI, encuentran usos – también a causa de su alto precio – en espacios huecos (nichos) y se pueden producir solamente en forma de bloques o como unas planchas extrudidas.

25 A causa de la posibilidad de espumar de una manera sencilla estructuras multidimensionales y a causa de la sobresaliente resistencia inherente a la llama, se emplean en la minería, para la estabilización de espacios huecos en la roca, espumas de resinas fenólicas. A causa de la estructura de celdas pequeñas y cerradas, las espumas de resinas fenólicas pertenecen a las espumas que tienen la más pequeña conductividad térmica y por lo tanto muestran también muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, las resinas fenólicas son unas espumas duras frágiles, que tienden a desprender arenilla y a la formación de grietas, y por lo tanto para usos estructurales, en la mayor parte de los casos, no son suficientemente solicitables mecánicamente.

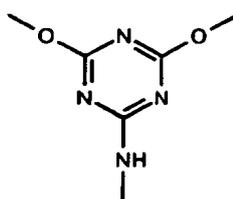
35 Tal como ya se mostró muchas veces, las resinas de cianatos disponen de un sobresaliente perfil de propiedades, que reúne una alta resistencia inherente a la llama con unas propiedades térmicas y mecánicas muy buenas. Los polímeros a base de ésteres de ácido cianico polifuncionales de la fórmula general $R(OCN)_n$ encuentran un uso crecientemente amplio, en particular como resinas para estratificación y pegamentos en el sector de la alta tecnología. Ellas se distinguen en particular por unas altas temperaturas de transición vítrea, unas altas temperaturas de descomposición, una difícil inflamabilidad ya sin la adición de sustancias aditivas ininflamables, una alta tenacidad en comparación con otros materiales termoestables que tienen una alta Tg (temperatura de transición vítrea), pequeñas pérdidas dieléctricas, una buena adhesión a diferentes materiales de sustratos, una alta estabilidad frente a los agentes químicos y un pequeño potencial de corrosión. También, ellas son reciclables materialmente. Por lo tanto, las resinas de cianatos constituyen unos materiales de base muy prometedores para un gran número de usos.

45 La reacción de endurecimiento de los policianatos (policiclotrimerización para formar policianuratos) discurre de modo relativamente lento para monómeros muy puros. Las impurezas procedentes de la síntesis de los monómeros, p.ej. fenoles residuales o vestigios de agua, catalizan la reacción de endurecimiento, que discurre de una manera exotérmica y por lo tanto pasa fácilmente a quedar fuera de control. Con el fin de evitar esto, se emplean por lo tanto unos compuestos de partida de cianatos en lo posible muy puros, y la reacción de endurecimiento se pone en marcha de una manera deliberada mediante la adición de apropiados catalizadores. Para esto, se emplean en particular acetilacetatos metálicos, sales de zinc, diferentes compuestos metálicos orgánicos así como fenoles y compuestos con grupos NH, tales como aminas primarias y secundarias. Estas últimas, tal como es conocido ya desde los años de la década de los 60 del último siglo, y se ha descrito por ejemplo en el documento de solicitud de patente internacional WO 01/68741 A1, reaccionan rápidamente con los cianatos. Ellos/as, por lo tanto, no solamente actúan como catalizadores, sino también como partícipes en las reacciones para los cianatos. Con más de 10 % en moles de un compuesto amínico, referido a los grupos de cianato, se obtienen unas resinas, que, junto a

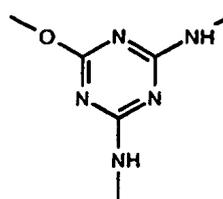
55 al grupo de triazina (A), tienen también los siguientes elementos estructurales B, C y/o D.



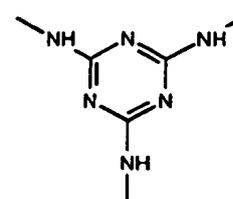
A



B



C



D

Es deseable poner a disposición también policianuratos espumados en forma de espumas estructurales, puesto que éstos pueden satisfacer los más elevados requisitos para FST (FST = acrónimo de Flame, Smoke, Toxicity = llama, humo y toxicidad). Una ventaja adicional consiste en que la tenacidad de la matriz de resina puede ser ajustada a medida a los requisitos específicos para un uso en amplios sectores. Además, también se deberían poder producir sobre la base de las resinas de cianatos unas espumas que tengan una buena capacidad de aislamiento térmico, puesto que las viscosidades ajustables para la elaboración son similares a las de las resinas fenólicas y por lo tanto deberían resultar unas estructuras de celdas similares. Asimismo, las resinas de cianatos, a causa del mecanismo químico, se pueden expandir de un modo compatible con el medio ambiente y se pueden reciclar al final de la vida útil del producto también con procedimientos ya profundizados y patentados.

En la bibliografía ya hay algunas propuestas para la producción de espumas de resinas de cianatos. Así en el documento de patente europea EP 0457692 B1 y en el documento de patente de los EE.UU. US 5077319 se describen unos procedimientos, que se basan en la espumación de mezclas a base de compuestos precursores de resinas de cianatos (p.ej. 2,2-bis-(4-cianato-fenil)metano) y de un material termoplástico tal como una polisulfona, una poli(éter-sulfona), una poliimida o un poliácilato o polímeros similares. La espumación se consigue sobre todo mediante un agente de expansión química (p.ej. azodicarbonamida). Este método, sin embargo, es extremadamente crítico. La descomposición de estos agentes mediando formación de gases es, en efecto, por regla general exotérmica, exactamente igual que la polimerización de los cianatos. Ésta, por lo tanto, apenas se puede regular más. Además, las temperaturas de endurecimiento son muy altas. Eventualmente se recomiendan unos agentes de expansión física (metil-isobutil-cetona). Éstos, naturalmente, no son tolerables dentro de aspectos de protección del medio ambiente y como consecuencia de una posible autoinflamación. Unas películas de los materiales de partida se convierten en espumas a unas altas temperaturas ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los materiales son también apropiados para el relleno de estructuras alveolares (en inglés Honeycombs) (documento US 5338594). Los ejemplos de uso permiten suponer que el método es apropiado solamente para altos contenidos del material termoplástico.

De acuerdo con el documento WO 99/23142 unos prepolímeros de cianuratos son cargados con CO_2 bajo altas presiones. La descompresión conduce entonces a la formación de una espuma. El proceso de descompresión tiene lugar de nuevo a unas altas temperaturas ($170\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, se obtienen solamente unas espumas muy densas ($\rho \approx 1,2\text{ g/cm}^3$).

Una misión del presente invento es poner a disposición unas espumas de policianuratos, que se puedan emplear sobre todo en la aeronáutica civil y en la construcción de vehículos de ferrocarril o en la construcción de túneles, pero también en otros sectores, y que por lo tanto deben de cumplir al mismo tiempo los siguientes requisitos: Han de presentar

- la posibilidad de producción de piezas constructivas tridimensionales grandes,
- tener una alta estabilidad mecánica,
- el cumplimiento de normas muy altas en el caso de un incendio, en particular una alta resistencia al fuego de los materiales prensados con una pequeña velocidad de liberación de calor, una baja densidad de los gases de humos, así como una pequeña toxicidad de los gases formados en un incendio,
- elaborabilidad en forma de una espuma reactiva.

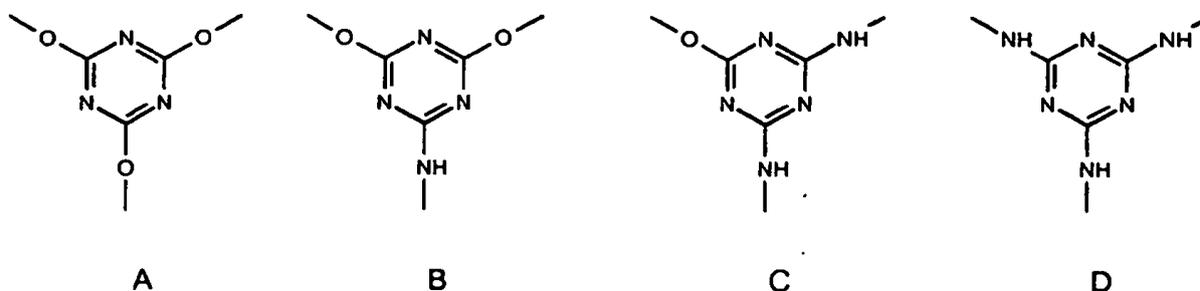
En unas formas especialmente preferidas de realización del invento, las espumas deben cumplir además los siguientes requisitos: Han de tener

- un pequeño peso a causa de una baja densidad,
- una uniforme distribución de tamaños de celdas con un pequeño tamaño de las celdas,
- predominantemente una estructura de poros cerrados,
- una pequeña sensibilidad a la humedad,
- una posibilidad de reciclado.

La puesta a disposición de tales espumas se tropieza sin embargo con dificultades. Así, la ciclotrimerización de cianatos, tal como se ha mencionado, es un proceso exotérmico. Con el fin de conseguir una buena formación de la espuma, la reacción debe ser realizada con rapidez, con lo cual en breves períodos de tiempo se ponen en libertad grandes cantidades de calor, lo cual puede dar lugar a una descomposición de la espuma polimérica. Este efecto aparece hoy en día cada vez más manifiestamente con el aumento del tamaño de las tandas, es decir con unas cantidades empleadas que son relevantes industrialmente.

Con el progreso de la reacción aumenta la viscosidad de la resina de cianato. Solamente un estrecho intervalo de viscosidad proporciona una óptima formación de la espuma. Si la viscosidad aumenta demasiado lentamente, se llega a la coalescencia de las celdas de la espuma o respectivamente la espuma se desploma. Si la viscosidad aumenta demasiado rápidamente, no se consiguen unas suficientes alturas de la espuma.

De modo sorprendente, conforme al invento, se puede obtener una espuma de policianurato, sin que se tendrían que añadir unos típicos agentes de expansión química tales como azodicarbonamida o CO_2 . La espuma conforme al invento contiene en sus poros dióxido de carbono que, con ayuda de agua o de un alcohol se había liberado in situ a partir de grupos cianatos de los cianatos que se habían de polimerizar. Correspondientemente, ella contiene además los correspondientes productos de reacción de estos grupos cianatos o respectivamente de sus productos de polimerización y por consiguiente el elemento estructural A y o bien grupos amino libres y/o por lo menos uno de los siguientes elementos estructurales B, C ó D:



El agua o respectivamente el alcohol, que debe entrar para esto dentro del material que se ha de polimerizar, conforme al invento, tal como se ha mencionado, se forma in situ, y ciertamente casi al mismo tiempo que el comienzo de la polimerización de los compuestos de cianatos. Para esta finalidad, a la(s) sustancia(s) de partida que se ha(n) de convertir en espuma se les añade un material, que puede poner en libertad agua o un alcohol, en particular un alcohol con 1 hasta 4 átomos de carbono, por una vía física o química (que se designa en lo sucesivo como "productor de agua o de un alcohol"). La puesta en libertad del agua o del alcohol a partir de éste se efectúa en lo esencial de manera sincrónica con el comienzo de la reacción de polimerización, por lo que el dióxido de carbono que se pone en libertad hincha al polímero que se está solidificando y en tal contexto forma un gran número de poros cerrados. Por consiguiente, la formación de la espuma está acoplada en el tiempo con la reacción de polimerización.

Cuando el productor de agua o de un alcohol, al incorporarse en las mezclas dentro de la(s) sustancia(s) de partida que se ha(n) de espumar pone en libertad espontáneamente agua o un alcohol, es necesario añadirle de un modo relativamente exacto cronológicamente al comienzo de la polimerización. En todos los demás casos – y por consiguiente por regla general – el momento de la adición del productor de agua o de un alcohol no es crítico. En estos casos, la liberación del agua o respectivamente del alcohol es iniciada p.ej. mediante calor y/o la adición de un catalizador. El agua formada / el alcohol formado reacciona con una parte de los grupos cianatos libres del (de los) compuesto(s) de partida de cianato(s) o respectivamente del (pre)polímero que se forma mediando desprendimiento de CO_2 .

La proporción de agua, arrastrada de este modo dentro de la resina que se forma, se puede escoger según las necesidades; se ha manifestado como favorable la adición de aproximadamente 3 a 35 % en moles, de manera más grandemente preferida de aproximadamente 5 a 15 % en moles, y de manera muy especialmente preferida de aproximadamente 7 a 12 % en moles, referido a los grupos cianatos presentes.

Para la puesta en libertad del agua o del alcohol y por consiguiente para el "productor de agua o de alcohol" entran en consideración un gran número de materiales. Un primer conjunto comprende unos compuestos, que contienen agua o un alcohol, que se fija en el cristal o se mantiene en la molécula mediante fuerzas de Van der Waals, por ejemplo hidratos de sales (es decir sales con agua incorporada en el retículo cristalino) compuestos de oxonio, óxidos hidratados e hidratos de óxidos, conteniendo estos últimos, de manera movible en la molécula, una cantidad no estequiométrica de agua ("agua capilar de adsorción"; ejemplo: $\text{SnO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$). Otro conjunto de compuestos es el de aquellos que – eventualmente en presencia de un catalizador – reaccionan consigo mismos, o el de aquellos que se pueden hacer reaccionar con un partícipe en la reacción – de un modo catalizado o espontáneo – mediando

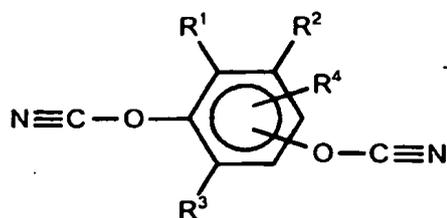
desprendimiento de agua o de un alcohol, y por lo tanto son accesibles a una reacción de condensación mediando liberación de estas moléculas. Ejemplos de ellos son aminoácidos y sistemas formadores de ésteres (p.ej. un ácido más un alcohol) así como resoles, pero son especialmente apropiados unos alcoholatos de metales o metaloides, por ejemplo alcóxidos de silicio, y compuestos de silanos. A partir de estos últimos resulta agua o un alcohol mediante una reacción de condensación – por regla general catalizada por ácidos o por bases (p.ej. por aminas) - de funciones SiOH o de un metal o respectivamente de Si-alcóxido libres, mediando formación de puentes de metal-O-metal o respectivamente Si-O-Si.

En el transcurso de la descomposición de los cianatos, mediante el agua arrastrada o respectivamente el alcohol arrastrado resultan unos productos intermedios, que a su vez actúan de nuevo como catalizadores y reaccionantes concomitantes para las reacciones de endurecimiento, entre ellos en particular aminas. En el caso de los hidratos de sales o alcóxidos de metales, con frecuencia también sus cationes actúan catalíticamente (p.ej. en el caso de sales o alcóxidos de Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+}), mientras que en el caso, en el que se libera agua o un alcohol en el transcurso de una reacción de condensación, el catalizador empleado para la condensación puede actuar con frecuencia al mismo tiempo como un catalizador para la reacción de endurecimiento de los cianatos. Esto es válido en particular para la condensación de alcóxidos de silicio o silanos. Por este motivo, la formación de una espuma se consigue a unas temperaturas que están situadas manifiestamente más bajas que en los procedimientos conocidos hasta ahora, a saber por regla general en aproximadamente 100 °C hasta 160 °C y en particular en aproximadamente 120 °C hasta 140 °C. Eventualmente, la reactividad se puede modificar (aumentar adicionalmente) también mediante la adición de unos compuestos que son conocidos para la catálisis del endurecimiento de los cianatos, tal como los que se han mencionado más arriba. Además de esto, la reacción de condensación que desprende agua o un alcohol es una reacción de polimerización, cuyo producto se solidifica, de manera tal que en los casos en los que se emplea una reacción de condensación como fuente para el agua o el alcohol, o bien dos componentes, que en lo posible no reaccionan químicamente o que reaccionan entre sí solamente en grado secundario, independientemente unos de otros, se transforman en estructuras de peso molecular más alto o alto y en tal caso se penetran unos en otros eventualmente, o sino también que cuando estos dos componentes pueden reaccionar también unos con otros, se podrían obtener buenas propiedades mecánicas, por ejemplo una tenacidad a la rotura más alta.

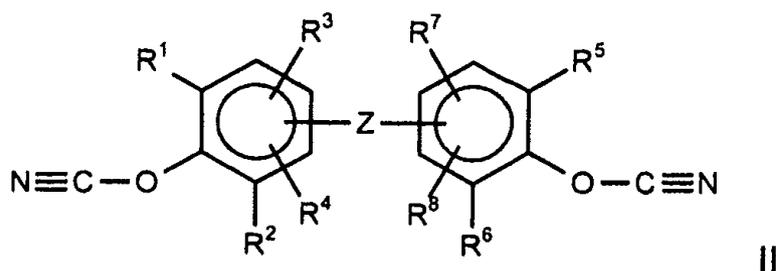
El procedimiento de formación de espumas conforme al invento tolera las adiciones usuales de materiales de carga, que son conocidas para las resinas de cianatos. Ejemplos (que de ningún modo deben de ser restrictivos) son partículas o fibras a base de grafito, materiales inorgánicos (p.ej. Al_2O_3 , SiO_2) o las denominadas partículas de núcleo y envoltura (en inglés Core-Shell), que se componen de un núcleo inorgánico y de un polímero orgánico como envoltura. Éstos/as se pueden añadir en una amplia región de proporciones (hasta de 80 % en volumen), de manera preferida hasta de 40 % en volumen. De modo más grandemente preferido, la proporción del material de carga está situada entre 3 y 30 % en volumen, de manera todavía más grandemente preferida entre 5 y 20 % en volumen, es preferida en el mayor grado una proporción de 10 a 16 % en volumen.

El procedimiento de formación de espumas tolera además la adición de materiales termoplásticos, p.ej. una poli(éter-sulfona), poliamidas, poli(acrilatos), poli(éter-cetonas), polisulfonas y similares. Por medio de estas adiciones se puede mejorar p.ej. la tenacidad de espumas de resinas de cianatos que tienden con facilidad a la fragilidad.

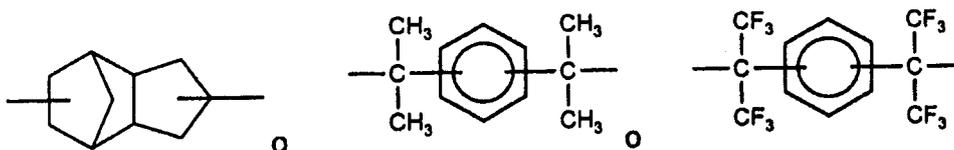
La elección de los cianatos multifuncionales, que se han de emplear como material de partida para la resina, no es crítica. En principio, se puede emplear cualquier compuesto de cianato por lo menos bifuncional, entre ellos sobre todo cianatos di- o polifuncionales de las estructuras I-III seguidamente expuestas:



en la que R^1 hasta R^4 , independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo de C_1-C_{10} , cicloalquilo de C_3-C_8 , alcoxi de C_1-C_{10} , halógeno, fenilo o fenoxi, pudiendo los grupos alquilo o arilo estar fluorados o parcialmente fluorados. Ejemplos de ellos son fenilen-1,3-dicianato, fenilen-1,4-dicianato y 2,4,5-trifluoro-fenilen-1,3-dicianato;

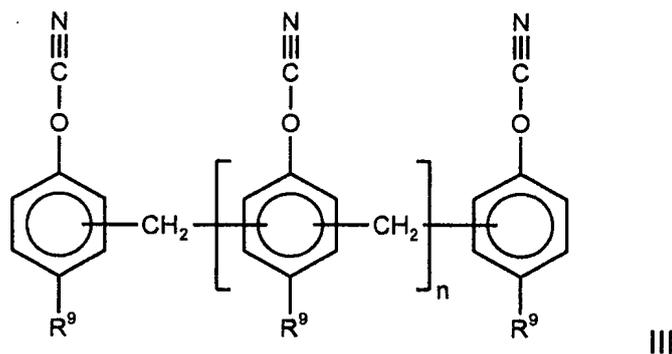


en la que R^5 hasta R^8 son como R^1 hasta R^4 y Z es un enlace químico SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno de C_1-C_{10} , O , NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquilenoxialquileno con alquilos de C_1-C_8 , S , $Si(CH_3)_2$ o



5

Ejemplos de ellos son 2,2-bis(4-cianato-fenil)propano, 2,2-bis(4-cianato-fenil)hexafluoro-propano, bifenilen-4,4'-dicianato;



en la que R^9 es hidrógeno o alquilo de C_1-C_{10} , y n significa un número entero de 0 hasta 20.

10 Los mencionados cianatos se pueden emplear como monómeros o como prepolímeros, a solas o en mezclas unos con otros, o en una mezcla con otros cianatos mono-, di- o poli-funcionales. Además, o en vez de esto, se pueden añadir otros aditivos que se copolimerizan con cianatos, por ejemplo mono- o difenoles o éteres glicídicos, tal como se conocen a partir del estado de la técnica.

15 Como ejemplos de cianatos bien apropiados se han de mencionar el dicianato de bisfenol A (4,4'-dimetilmetilendifenildicianato), el 4,4'-etilideno-difenildicianato, o compuestos con la fórmula III, en la que n es 1, 2 ó 3, R^9 es hidrógeno y el grupo metileno está situado en cada caso en posición orto con respecto al grupo cianato.

Si como productores de agua o de un alcohol se emplean hidratos de sales o alcóxidos de metales, éstos contienen de manera preferida cationes di- o trivalentes.

20 Los hidratos de sales se emplean como unos polvos finamente molidos. De manera preferida, en este caso se trata de unos compuestos insolubles en agua o mal solubles en agua. En particular, son favorables unas sustancias hidrofugadas. En efecto, se ha comprobado que los hidratos de sales hidrófobos o respectivamente hidrofugados o similares, a igualdad del grado de relleno permiten que la viscosidad del material que se ha de espumar suba menos que los compuestos hidrófilos no tratados. Para la hidrofugación son apropiadas las sustancias usuales, que son conocidas a partir del estado de la técnica (p.ej. alquil-silanos, ácidos grasos y fosfatos de alquilo).

25 Como ejemplos de hidratos de sales bien apropiados se han de mencionar $Co_3(PO_4)_2 \times 8 H_2O$, $Pb(acetato)_2 \times 3 H_2O$ (ó $\times 10 H_2O$) y $4 MgCO_3 \times Mg(OH)_2 \times 4$ ó $5 H_2O$ (carbonato de magnesio básico artificial", magnesia alba, insoluble

en agua). Los hidratos de sales pierden su agua en particular al calentar a unas temperaturas situadas por ejemplo en el intervalo de 70-130 °C.

5 Si el agua o el alcohol que se destina a la descomposición de grupos cianatos se obtiene mediante procesos de condensación, entonces, junto a silanos o alcóxidos de metales se pueden emplear en particular tipos de siloxanos con grupos OH o OR libres. Los alcóxidos de metales se condensan mediante formación de M-O-M, de manera preferida en presencia de catalizadores ácidos o alcalinos, por ejemplo aminas.

10 Como un ejemplo de alcóxidos de metales se ha de mencionar $R'_aSi(OR)_{4-a}$ o $Al(OR)_3$ con R' = un radical unido al silicio a través de carbono, $a = 0$ ó 1 y R igual a alquilo de C_1-C_4 . Como compuestos de silanos son favorables en particular los silsesquioxanos, puesto que ellos son también líquidos a las temperaturas, a las que se funden los compuestos de cianatos usualmente utilizados y también son miscibles con la masa fundida de un cianato. En tal contexto, son especialmente preferidos en muchos casos unos aril-silsesquioxanos tales como fenil-silsesquioxanos y ciertamente en particular cuando el (o los) compuesto(s) de partida de cianato(s) empleado(s) contiene(n) asimismo grupos fenilo, puesto que ellos se disuelven especialmente bien en su masa fundida. En el caso de este tipo – igual que en la mayor parte de los alcoxisilanos o silanos – la reacción de condensación se pone en marcha en particular también en el caso de la adición de aquellos catalizadores, que actúan catalíticamente también en el caso de la formación de cianuratos.

Las composiciones que se han de espumar pueden contener en pequeña cantidad un disolvente, que se evapora en el transcurso de la formación y el endurecimiento de la espuma, y por consiguiente contribuye a la formación de celdas y además evacua el calor de reacción.

20 Como disolventes son apropiados para ello en particular disolventes apróticos en particular poco polares o respectivamente dipolares, y entre ellos de manera preferida aquellos que a la presión normal hierven en un intervalo de temperaturas de 120-240 °C.

25 El material del o de los materiales de carga que se han de añadir, no es crítico. A este respecto se puede remitir a los usuales materiales de carga tales como p.ej. los micromateriales de carga, tal como se emplean como materiales de refuerzo en materiales termoestables, por lo tanto unos materiales de carga que tienen una distribución de tamaños de granos, cuyo centro de importancia está situado en la región de los μm (micrómetros). Sin embargo, también son posibles unos nanomateriales de carga con tamaños de granos más pequeños (distribución de tamaños de granos con el centro de importancia por debajo de la región de los μm (nanómetros)), p.ej. Aerosiles con unos tamaños medios de partículas menores que 100 nm. De manera alternativa o adicional pueden servir como materiales de carga también fibras, en particular fibras cortas o respectivamente cortadas (de manera preferida con una longitud situada en el intervalo de unos pocos μm por encima de la región de los mm hasta llegar a fibras con una longitud de varios cm) o monocristales (en inglés whiskers). Independientemente de que se empleen micromateriales de carga y/o nanomateriales de carga y/o fibras, éstos/éstas se escogen preferiblemente entre materiales de carga inorgánicos, que eventualmente pueden estar modificados con compuestos orgánicos y/o revestidos con ellos. Siempre y cuando que los materiales de carga contengan componentes orgánicos de fósforo, ellos refuerzan la seguridad contra los incendios. Unos materiales apropiados son, por ejemplo, dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos que se han modificado con compuestos orgánicos o mezclas de ellos, en particular los que tienen unas superficies específicas muy altas y/o unos pequeños tamaños de granos, tales como p.ej. Aerosil® de Degussa, compuestos orgánicos de fósforo tal como EXOLIT OP 930 de Clariant, una bentonita eventualmente modificada para ser organófila tal como Nanofil 2 de la entidad Südchemie o partículas inorgánicas revestidas con un revestimiento orgánico (p.ej. con un acrilato) o las que se componen de una matriz orgánica-inorgánica, p.ej. a base de un heteroorganopolisiloxano (las denominadas partículas de núcleo y envoltura). Estas últimas pueden estar constituidas por ejemplo de tal manera que ellas tienen un núcleo blando (de un elastómero) y una envoltura dura (de un polímero). Tales partículas pueden tener p.ej., entre otras, unas propiedades 45 modificadoras de la tenacidad a la rotura. Para las fibras son apropiados además de ello unos materiales tales como por ejemplo vidrio, carbón, materiales sintéticos (p.ej. poliésteres, poliamidas) o basalto.

Los materiales de carga se pueden emplear a solas o en mezcla entre ellos. Se han manifestado como muy buenas también unas mezclas de diferentes materiales de carga a base de distintos materiales. Su proporción en la resina puede ser, tal como se ha mencionado, de manera preferida hasta de 40 % en masa.

50 Facultativamente, al material de partida para las resinas se le pueden añadir otros aditivos, o tales aditivos son incorporados posteriormente en la resina previamente polimerizada. Ejemplos de tales aditivos son agentes modificadores de la superficie, p.ej. que disminuyen la tensión superficial, tales como el polímero modificado con un fluorocarbono EFKA-8300 de EFKA Additives BV, Holanda, o copolímeros de siloxano-PEG tales como el DC 198 (de Dow Chemicals).

55 Para la producción de la espuma de policianurato mediante empleo de unos materiales que contienen agua o un alcohol fijada/o en el cristal o mantenida/o mediante fuerzas de Van der Waals, por regla general se pone a disposición primeramente una mezcla de base constituida por compuestos de partida de cianatos, a la que se

añaden productores de agua o de alcohol así como eventualmente materiales de carga y/o aditivos termoplásticos. Los componentes se pueden mezclar en el estado sólido. Asimismo, es posible disolver la porción de cianatos en un disolvente de bajo punto de ebullición (p.ej. butanona), dispersar o disolver en la solución los materiales sólidos y otros componentes y a continuación concentrar el disolvente por evaporación. Alternativamente, se puede preparar p.ej. a partir de un aditivo termoplástico, el productor de agua o alcohol y eventualmente el material de carga, una tanda patrón (en inglés masterbatch), que luego se mezcla con los compuestos de partida de cianatos. La mezcla de base se reúne con otros aditivos (p.ej. disolventes, sustancias con actividad superficial) y luego se calienta. El calentamiento conduce a la liberación del agua o alcohol. Si el productor de agua o de un alcohol actúa al mismo tiempo como catalizador para el endurecimiento del cianurato, se puede añadir, pero no necesita añadirse, un catalizador adicional para esto. La formación de la espuma se inicia en la región de temperaturas a partir de aproximadamente 100 °C; en algunos casos esta temperatura puede estar situada también algo más alta, p.ej. en 110°C o incluso en la región de 150 °C o 160 °C.

Para la producción de la espuma de policianurato de acuerdo con la variante de condensación, en primer lugar se pueden fundir por separado (en el caso de que sea necesario) los compuestos de partida de cianatos y el compuesto o el sistema, que al efectuar la condensación pone en libertad agua o un alcohol (el productor de agua o de alcohol, p.ej. un siloxano que contiene grupos OH o OR). Los materiales de carga o respectivamente los aditivos termoplásticos se pueden mezclar con las masas fundidas. Asimismo, es posible disolver el componente de cianato y/o de condensación en un disolvente de bajo punto de ebullición (p.ej. butanona), añadir a estas soluciones materiales de carga o respectivamente aditivos termoplásticos, y a continuación concentrar por evaporación el disolvente de tal manera que de nuevo resulten masas fundidas o respectivamente suspensiones. Los componentes de cianato y de condensación (líquidos) obtenidos de modo correspondiente a las mencionadas variantes, se mezclan, se reúnen con una solución del catalizador, que en lo posible cataliza a ambas reacciones – la condensación y el endurecimiento – y luego se calientan. La formación de la espuma se inicia de nuevo en la región de temperaturas a partir de aproximadamente 100 °C; también en este caso, esta temperatura puede sin embargo estar situada algo más alta, p.ej. en 110 °C o incluso en la región de 150 °C ó 160 °C.

Seguidamente, el invento se debe explicar con mayor detalle con ayuda de Ejemplos.

Ejemplo 1: Método de condensación, con un material de carga del tipo de núcleo y envoltura

El 2,2-bis-(4-cianato-fenil)propano (proporción cuantitativa: 60 %) y el Genioperl P52 (un polvo de gel de sílice de la entidad Wacker, cuyas partículas están envueltas con un polímero orgánico, como ejemplo de un material de carga del tipo de núcleo y envoltura, proporción cuantitativa: 10 %), se mezclan en un molino de bolas planetario. A continuación, se deja a la mezcla reposar durante 30 min a 135 °C. A la mezcla, presente ahora en forma de una suspensión (fusión de la resina de cianato como consecuencia del tratamiento térmico), se le añade mediante agitación un copolímero de fenil-silsesquioxano y dimetil-siloxano (proporción cuantitativa: 38 %). Después de un renovado tratamiento térmico a 135 °C se añade la solución del catalizador (acetilacetato de zinc en tetrametil-urea, en unas proporciones cuantitativas de: 0,06 % o respectivamente 1,94 %). La espuma se forma después de aproximadamente 15 min., tras un tratamiento térmico adicional de la mezcla a 135 °C. Después del desmoldeo, la espuma se deja reposar a 220 °C durante 5 h para la eliminación adicional de componentes orgánicos volátiles.

Ejemplo 2: Método de condensación, con un material de carga del tipo de corindón

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se puede obtener también una espuma a partir de 2,2-bis-(4-cianato-fenil)propano (proporción cuantitativa: 60 %) y de un óxido de aluminio (corindón, adquirido de la entidad Alcoa, proporción cuantitativa: 10 %), un copolímero de fenil-silsesquioxano y dimetil-siloxano (proporción cuantitativa: 38 %) y una solución del catalizador (acetilacetato de zinc en tetrametil-urea, en unas proporciones cuantitativas de 0,06 % o respectivamente 1,94 %).

Ejemplo 3: Método de condensación, sin ningún material de carga

El 2,2-bis-(4-cianato-fenil)propano (proporción cuantitativa: 70 %) y el copolímero de fenil-silsesquioxano y dimetil-siloxano (proporción cuantitativa: 28 %) se funden por separado, se mezclan tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se reúnen con una solución del catalizador (estearato de cobre en di(metilenglicol)-dimetil-éter, proporciones cuantitativas de 0,06 % o respectivamente 1,94 %) y se convierten en una espuma a 130 °C.

Ejemplo 4: Método del hidrato de sal, sin ningún material de carga

El 2,2-bis-(4-cianato-fenil)metano (proporción cuantitativa: 88 %) y un carbonato de magnesio básico (proporción cuantitativa 10 %) se muelen con butanona (masa triple referida al tamaño de la tanda) se muelen en un molino de bolas planetario. Después de haber separado por evaporación el disolvente, la suspensión remanente se mezcla con di(metilenglicol)-dimetil-éter (proporción cuantitativa 2 %) y se calienta a 140 °C. Después de un breve período de tiempo se efectúa la formación de la espuma.

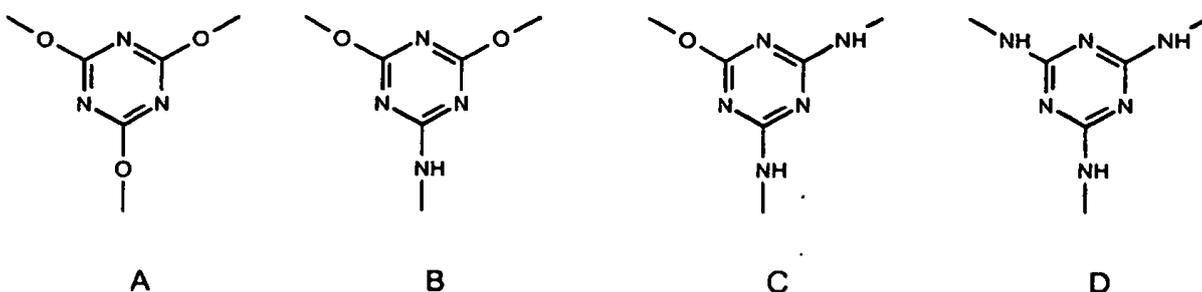
Ejemplo 5: Método del hidrato de sal, variante de tanda patrón con un material de carga

Para la preparación de una tanda patrón, se muelen primeramente durante tres horas, en un molino de bolas planetario, 10 g de un poli(etilenglicol) 4000, 10 g de Al_2O_3 hidrofugado con ácido esteárico y 8 g de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ con 15 ml de butanona durante tres horas. A continuación, el disolvente se separa por evaporación.

- 5 Se mezclan a fondo el 2,2-bis-(4-cianato-fenil)propano (proporción cuantitativa: 84,2 %), la tanda patrón (proporción cuantitativa: 14 %), tetrametil-urea (proporción cuantitativa: 1,5 %), y el agente estabilizador de la espuma DABCO DC 198 (fabricante: Air Products; proporción cuantitativa: 0,3 %). Luego la mezcla es calentada a 135 °C. Después de un breve período de tiempo se efectúa la formación de la espuma.

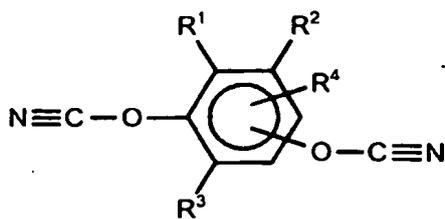
En particular, la solicitud se refiere a lo siguiente:

- 10 A. Una espuma de policianurato, que contiene el elemento estructural A y o bien grupos amino situados en los extremos y/o por lo menos uno de los siguientes elementos estructurales B, C ó D:



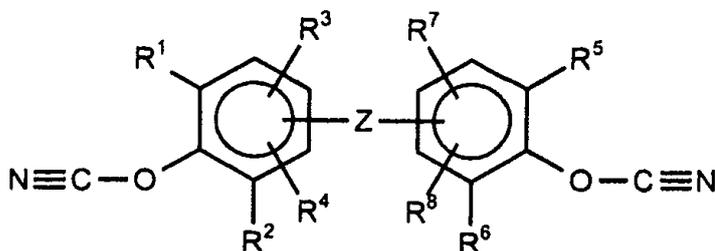
teniendo la espuma unos poros cerrados, que contienen dióxido de carbono.

- 15 B. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo A, que además contiene el producto de una reacción de condensación que pone en libertad agua o un alcohol y/o una sustancia que está en situación de fijar y desprender físicamente agua y/o un alcohol, en el estado en que se encuentra después del desprendimiento de una parte de esta o de toda la cantidad de agua o del alcohol.
- 20 C. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo B, en la que la sustancia, que está en situación de fijar y desprender físicamente agua y/o un alcohol, contiene por lo menos una sal de uno o varios cationes de metales o metaloides, escogidos de manera preferible entre cationes divalentes y/o trivalentes.
- D. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo C, **caracterizada porque** la sal es un hidrato de sal, que ha desprendido por lo menos una parte de sus moléculas de agua, realizándose que el hidrato de sal era preferiblemente mal soluble en agua.
- 25 E. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo D, **caracterizada porque** el hidrato de sal, antes del desprendimiento de las moléculas de agua, era $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$.
- F. Una espuma de policianurato de acuerdo con unos de los párrafos D ó E, **caracterizada porque** el hidrato de sal se había empleado en forma de un polvo hidrofugado.
- G. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo B, realizándose que el producto de una reacción de condensación que pone en libertad agua o un alcohol es un siloxano o un éster orgánico;
- 30 H. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo G, **caracterizada porque** como material de partida para la reacción de condensación se habían empleado unos silsesquioxanos.
- I. Una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los precedentes párrafos, obtenida mediando utilización de por lo menos un cianato orgánico difuncional o polifuncional, escogido entre cianatos de las fórmulas I hasta III:



I

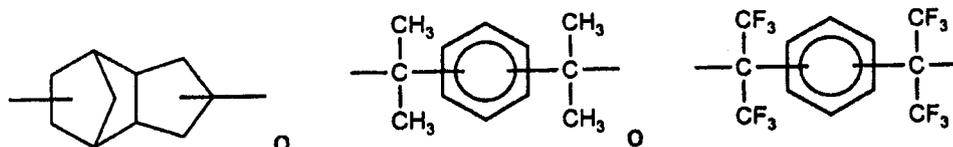
en la que R^1 hasta R^4 , independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo de C_1-C_{10} , cicloalquilo de C_3-C_8 , alcoxi de C_1-C_{10} , halógeno, fenilo o fenoxi, pudiendo los grupos alquilo o arilo estar fluorados o parcialmente fluorados,



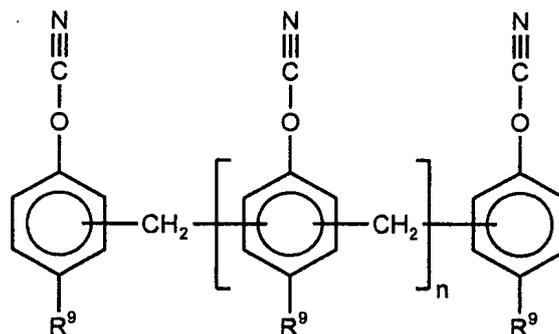
II

5

en la que R^5 hasta R^8 son como R^1 hasta R^4 y Z es un enlace químico, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno de C_1-C_{10} , O , NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquilenoxialquileno con alquilos de C_1-C_8 , S , $Si(CH_3)_2$ o



10



III

en la que R^9 es hidrógeno o alquilo de C_1-C_{10} , y n significa un número entero de 0 hasta 20, así como entre prepolímeros de los cianatos antes mencionados.

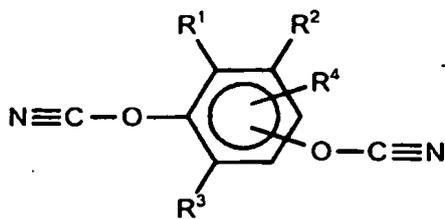
15

J. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo I, **caracterizada porque** junto al o a los mencionados cianatos de las fórmulas (I) hasta (III) se habían utilizado para su preparación por lo menos un cianato monofuncional y/o un mono- o difenol y/o un éter glicídico.

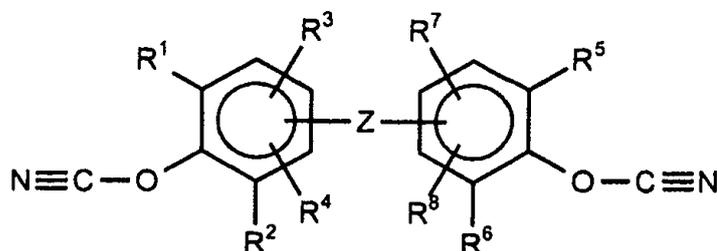
K. Una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los precedentes párrafos, que adicionalmente contiene por lo menos un material de carga.

- L. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo K, en la que el o por lo menos uno de los materiales de carga se escoge entre micromateriales de carga y/o nanomateriales de carga y/o fibras a base de un material inorgánico, eventualmente modificado y/o revestido con compuestos orgánicos.
- 5 M. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo L, en la que el material de carga o por lo menos uno de los materiales de carga se escoge entre vidrio, carbón, basalto, dióxido de silicio, materiales cerámicos, siliconas o siloxanos modificadas/os con compuestos orgánicos o mezclas de ellos/as, en particular los que tienen unas superficies específicas muy altas y/o unos pequeños tamaños de granos.
- N. Una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los párrafos K hasta M, en la que el material de carga o por lo menos uno de los materiales de carga se escoge entre partículas de envoltura y núcleo.
- 10 O. Una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los párrafos K hasta M, que comprende por lo menos dos diferentes materiales de carga y/o tamaños y/o formas de materiales de carga.
- P. Una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los párrafos precedentes, en la que la mezcla contiene por lo menos un aditivo adicional.
- 15 Q. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo P, en la que el aditivo se escoge entre agentes modificadores de la superficie, que preferiblemente disminuyen la tensión superficial.
- R. Una espuma de policianurato de acuerdo con el párrafo P, en la que el aditivo se selecciona entre materiales sintéticos termoplásticos.
- S. Un procedimiento para la producción de una espuma de policianurato de acuerdo con uno de los párrafos precedentes, caracterizado por las siguientes etapas:
- 20 a) poner a disposición una mezcla de base, que contiene por lo menos un cianato orgánico polimerizable,
 b) poner a disposición una sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química,
 c) mezclar los componentes mencionados en (a) y (b),
 25 d) provocar la liberación de agua o de un alcohol a partir de la sustancia que desprende agua o un alcohol, y
 e) provocar la polimerización del por lo menos un cianato orgánico polimerizable.
- T. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo S, **caracterizado porque** la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es incorporada en estado sólido en la mezcla de base de acuerdo con (a) y la provocación de la liberación de agua o de un alcohol así como la provocación de la polimerización del por lo menos un cianato orgánico polimerizable se inician mediante calor, eventualmente apoyadas mediante un catalizador añadido adicionalmente.
- 30 U. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo T, en el que la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un hidrato de sal eventualmente hidrofugado.
- V. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo U, en el que el hidrato de sal contiene cationes divalentes y/o trivalentes y se selecciona de manera preferida entre $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ y $4 \text{MgCO}_3 \times \text{Mg}(\text{OH})_2 \times 4$ o $5 \text{H}_2\text{O}$.
- 35 W. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo S ó T, **caracterizado porque** la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un material condensable, que al realizarse su condensación desprende agua o un alcohol, porque la mezcla de base según (a) es fundida o disuelta en un disolvente de bajo punto de ebullición, porque la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es incorporada en la masa fundida o en la solución de la mezcla de base según (a) y el desprendimiento de agua o de un alcohol a partir de ésta y la polimerización del por lo menos un cianato se provocan al mismo tiempo por adición de uno o varios catalizadores en la mezcla formada, eventualmente mediando aportación de calor.
- 40 X. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo W, en el que la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un silanol o un alcóxido de un metal o metaloide.
- 45 Y. Un procedimiento de acuerdo con el párrafo X, en el que la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un silsesquioxano o un alcóxido de un metal o metaloide con la fórmula $\text{M}(\text{OR})_n$ con **M** igual a silicio(IV), aluminio(III), **R** igual a alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$ y **n** igual a 3 ó 4.

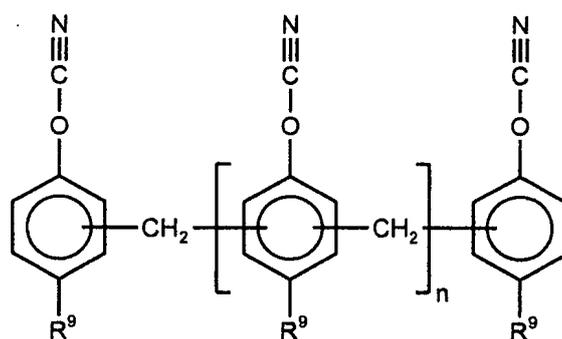
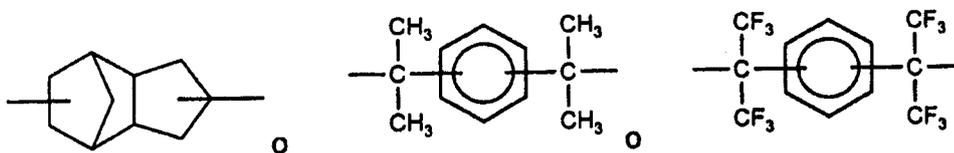
Z. Un procedimiento de acuerdo con uno de los párrafos S hasta Y, en el que el por lo menos un cianato se escoge entre cianatos orgánicos difuncionales o polifuncionales de las fórmulas (I) hasta (III):



5 en la que R^1 hasta R^4 , independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_8 , alcoxi de C_1 - C_{10} , halógeno, fenilo o fenoxi, pudiendo los grupos alquilo o arilo estar fluorados o parcialmente fluorados,



10 en la que R^5 hasta R^8 son como R^1 hasta R^4 y Z es un enlace químico, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno de C_1 - C_{10} , O, NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquilenoxialquileno con alquilos de C_1 - C_8 , S, $Si(CH_3)_2$ o



en la que R^9 es hidrógeno o alquilo de C_1 - C_{10} , y n significa un número entero de 0 hasta 20, así como entre prepolímeros de los cianatos antes mencionados.

15 Ä. Procedimiento de acuerdo con uno de los párrafos S hasta Z, en el que la mezcla de base según (a) contiene por lo menos un material de carga o en el que, después de haber mezclado los componentes según (c), se añade por lo menos un material de carga.

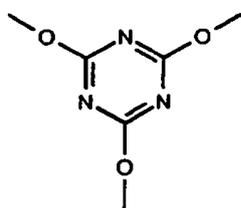
20 Ö. Procedimiento de acuerdo con uno de los párrafos S hasta Ä, en el que la mezcla de base según (a) contiene por lo menos un aditivo adicional o en el que, después de haber mezclado los componentes según (c), se añade a la mezcla por lo menos un aditivo adicional.

Ü Procedimiento de acuerdo con el párrafo Ö, en el que el aditivo se escoge entre agentes que modifican la superficie, preferiblemente que disminuyen la tensión superficial, y/o materiales sintéticos termoplásticos.

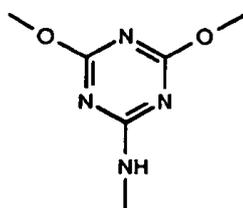
- 5 β. Procedimiento de acuerdo con uno de los párrafos S hasta Ü, en el que después de haber mezclado todos los componentes, la mezcla es llevada a formar espuma a una temperatura comprendida entre 110 y 150 °C y, después de haberse terminado la formación de espuma, es enfriada de nuevo hasta la temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

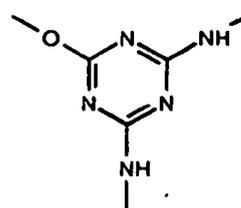
1. Una espuma de policianurato, que contiene el elemento estructural A y o bien grupos amino situados en los extremos y/o por lo menos uno de los siguientes elementos estructurales B, C ó D:



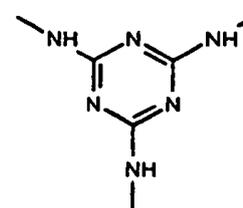
A



B

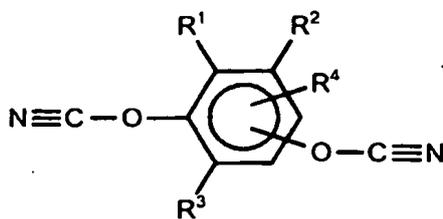


C



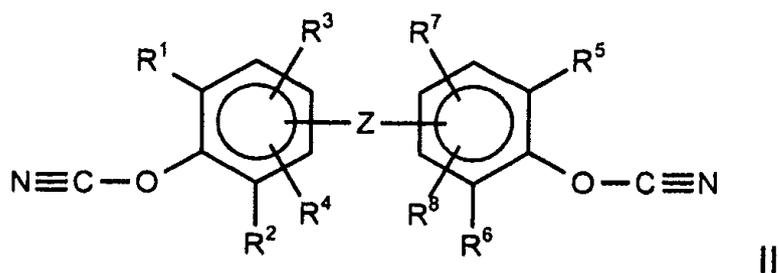
D

- 5 teniendo la espuma unos poros cerrados, que contienen dióxido de carbono.
2. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 1, que además contiene el producto de una reacción de condensación que pone en libertad agua o un alcohol y/o una sustancia que está en situación de fijar y desprender físicamente agua y/o un alcohol, en el estado en que se encuentra después del desprendimiento de una parte de esta o de toda la cantidad de agua o del alcohol.
- 10 3. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la sustancia que está en situación de fijar y desprender físicamente agua y/o un alcohol, contiene por lo menos una sal de uno o varios cationes de metales o metaloides, escogidos de manera preferible entre cationes divalentes y/o trivalentes.
4. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** la sal es un hidrato de sal, que ha desprendido por lo menos una parte de sus moléculas de agua, realizándose que el hidrato de sal era preferiblemente mal soluble en agua.
- 15 5. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el hidrato de sal se había empleado en forma de un polvo hidrofugado.
6. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el producto de una reacción de condensación que pone en libertad agua o un alcohol es un siloxano o un éster orgánico.
- 20 7. Una espuma de policianurato de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, que se ha obtenido mediante utilización de por lo menos un cianato orgánico difuncional o polifuncional, escogido entre cianatos de las fórmulas I hasta III:

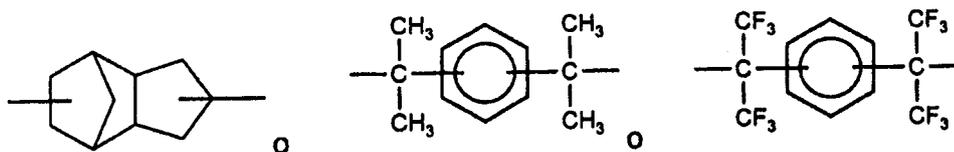


I

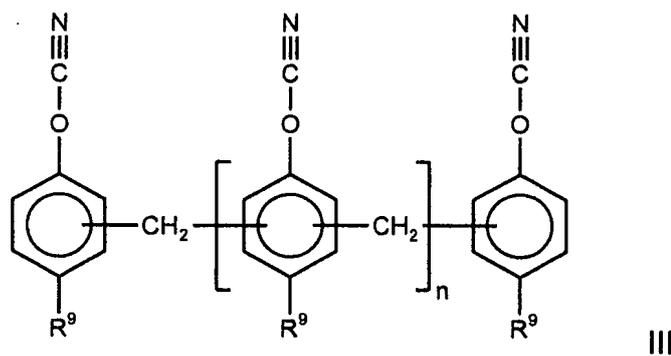
- 25 en la que R^1 hasta R^4 , independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_8 , alcoxi de C_1 - C_{10} , halógeno, fenilo o fenoxi, pudiendo los grupos alquilo o arilo estar fluorados o parcialmente fluorados,



en la que R^5 hasta R^8 son como R^1 hasta R^4 y Z es un enlace químico, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF , $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileo de C_1-C_{10} , O , NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO , $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquilenoxialquileo con alquilos de C_1-C_8 , S , $Si(CH_3)_2$ o



5



en la que R^9 es hidrógeno o alquilo de C_1-C_{10} , y n significa un número entero de 0 hasta 20, así como entre prepolímeros de los cianatos antes mencionados.

8. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** junto al o a los cianatos mencionados de las fórmulas (I) hasta (III) se habían utilizado para su producción por lo menos un cianato monofuncional y/o un mono- o difenol y/o un éter glicidílico.

9. Una espuma de policianurato de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, que adicionalmente contiene por lo menos un material de carga.

10. Una espuma de policianurato de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el o por lo menos uno de los materiales de carga se escoge entre micromateriales de carga y/o nanomateriales de carga y/o fibras a base de un material inorgánico, eventualmente modificado y/o revestido con compuestos orgánicos.

11. Un procedimiento para la producción de una espuma de policianurato de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por las siguientes etapas:

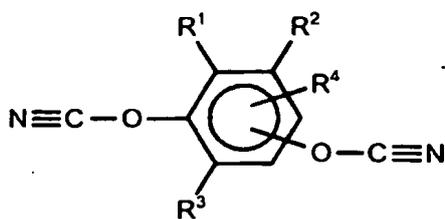
- a) poner a disposición una mezcla de base, que contiene por lo menos un cianato orgánico polimerizable,
- b) poner a disposición una sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química,
- c) mezclar los componentes mencionados en (a) y (b),
- d) provocar la liberación de agua o de un alcohol a partir de la sustancia que desprende agua o un alcohol, y
- e) provocar la polimerización del por lo menos un cianato orgánico polimerizable.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es incorporada en estado sólido en la mezcla de base de acuerdo con (a) y la provocación de la liberación de agua o de un alcohol así como la provocación de la polimerización del por lo menos

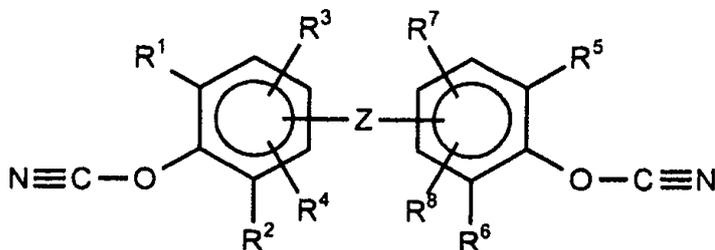
un cianato orgánico polimerizable se inician mediante calor, eventualmente apoyadas mediante un catalizador añadido adicionalmente, en el que la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un hidrato de sal eventualmente hidrofugado.

- 5 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, **caracterizado porque** la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es un material condensable, que al realizarse su condensación desprende agua o un alcohol, porque la mezcla de base según (a) es fundida o disuelta en un disolvente de bajo punto de ebullición, porque la sustancia que desprende agua o un alcohol por vía física o química es incorporada en la masa fundida o en la solución de la mezcla de base según (a) y el desprendimiento de agua o de un alcohol a partir de ésta y la polimerización del por lo menos un cianato se provocan al mismo tiempo por adición de uno o varios catalizadores en la mezcla formada, eventualmente mediando aportación de calor, realizándose que la sustancia
- 10 desprende agua o un alcohol por vía física o química es un silanol o un alcóxido de un metal o metaloide.

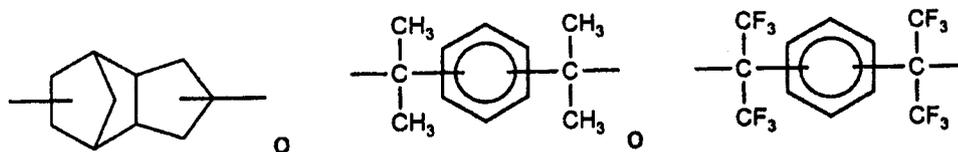
14. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 hasta 13, en el que el por lo menos un cianato se escoge entre cianatos orgánicos difuncionales o polifuncionales de las fórmulas (I) hasta (III):

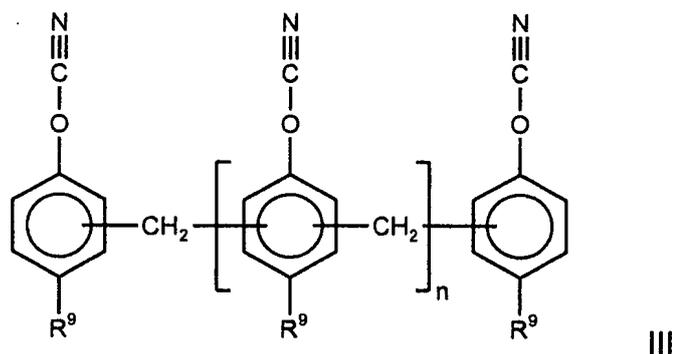


- 15 en la que R^1 hasta R^4 , independientemente unos de otros, son hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{10} , cicloalquilo de C_3 - C_8 , alcoxi de C_1 - C_{10} , halógeno, fenilo o fenoxi, pudiendo los grupos alquilo o arilo estar fluorados o parcialmente fluorados,



- 20 en la que R^5 hasta R^8 son como R^1 hasta R^4 y Z es un enlace químico, SO_2 , CF_2 , CH_2 , CHF, $CH(CH_3)$, isopropileno, hexafluoro-isopropileno, alquileno de C_1 - C_{10} , O, NR^9 , $N=N$, $CH=CH$, COO, $CH=N$, $CH=N-N=CH$, alquilenoxialquileno con alquilos de C_1 - C_8 , S, $Si(CH_3)_2$ o





en la que R^9 es hidrógeno o alquilo de C_1 - C_{10} , y n significa un número entero de 0 hasta 20, así como entre prepolímeros de los cianatos antes mencionados.

- 5 15. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 hasta 14, en el que (i) la mezcla de base según (a) contiene por lo menos un material de carga o en el que después de haber mezclado los componentes según (c) se añade por lo menos un material de carga, o en el que (ii) la mezcla de base según (a) contiene por lo menos un aditivo adicional o en el que después de haber mezclado los componentes según (c) se añade a la mezcla por lo menos un aditivo adicional.